

Über Phosphazene, 62<sup>1)</sup>

## Phosphino-cyclotri(phosphazene)

Alfred Schmidpeter\* und Johann Högel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 24. Februar 1978

---

Das Hydrido-cyclotri(phosphazen) **1** addiert Chlorphosphine **2** unter PP-Verknüpfung zu Hydrochloriden **3** von Phosphino-cyclotri(phosphazenen) **6**, aus denen mit  $\text{NH}_3$  diese selbst freigesetzt werden können. – Mit dem bifunktionellen Dichlormethylphosphin (**9**) und auch mit Tris(dimethylamino)phosphin kommt eine PPP-Verknüpfung zweier Phosphazene über eine Phosphino-Brücke zustande.

### Phosphazenes, 62<sup>1)</sup>

#### Phosphino-cyclotri(phosphazenes)

The hydrido-cyclotri(phosphazene) **1** adds chlorophosphines **2** by PP-linking to hydrochlorides **3** of phosphino-cyclotri(phosphazenes) **6** which can be deprotonated to **6** by  $\text{NH}_3$ . – In the reactions of **1** with bifunctional dichloromethylphosphine (**9**) and also with tris(dimethylamino)phosphine a PPP-chain is formed to connect two phosphazene rings by a phosphino bridge.

---

Hydrido-cyclotri(phosphazene)<sup>2)</sup> reagieren auch ohne Katalyse mit einer Vielfalt von Elektrophilen<sup>3)</sup>. Unter Verdrängen des Protons tritt das Elektrophil dabei stets an den Phosphor. Mit Chlor- und Aminophosphinen werden auf diesem Weg nun erstmalig Phosphino-cyclophosphazene zugänglich. Sie stellen – anders gesehen – einen Sonderfall der Biphosphin-monimine (und Triphosphin-diimine) dar.

### PP-Verknüpfungen

Als Hydrido-cyclotri(phosphazene) diente das 2-Methyl-4,4,6,6-tetraphenyl-Derivat **1**. Es vereinigt sich mit den Chlorphosphinen **2** zu den Phosphino-cyclotri(phosphazene)iumchloriden **3**<sup>4)</sup>. Umsetzung und Aufarbeitung müssen dabei zum Teil unterhalb Raumtemperatur durchgeführt werden, da Chlorphosphine – wie schon früher beobachtet<sup>5-7)</sup> –

<sup>1)</sup> 61. Mitteil.: A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 470.

<sup>2)</sup> A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary und C. Weingand, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 171 (1972).

<sup>3)</sup> A. Schmidpeter, K. Blanck, H. Eiletz, H. Smetana und C. Weingand, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 7, 1 (1977).

<sup>4)</sup> Die gewählte Stellung des Wasserstoffs an N-1 (**3**) statt an N-5 ist wahrscheinlich, aber nicht eindeutig gesichert.

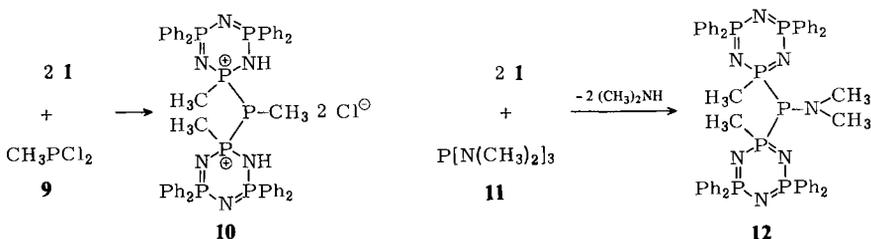
<sup>5)</sup> H. Roßknecht, W. P. Lehmann und A. Schmidpeter, Phosphorus 5, 195 (1975).

<sup>6)</sup> A. Schmidpeter und H. Eiletz, Chem. Ber. 108, 1454 (1975).

<sup>7)</sup> K. M. Abraham und J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. 14, 1099 (1975).



Die Nucleophilie von **1** reicht auch noch zu einer wenn auch langsamen Reaktion mit Tris(dimethylamino)phosphin (**11**) aus. Auch hierbei tritt der eingeführte Phosphinorest an den Phosphazenenphosphor, und zwar sind in dem (allerdings nur in geringer Ausbeute isolierten) Produkt **12** wieder zwei Phosphazenenringe über eine Phosphinobrücke miteinander verknüpft.



### Spektren und die PPN/PPN-Alternative

Im IR-Spektrum des in Substanz isolierten Hydrochlorids **3a** weist eine breite Absorption bei  $2450 \text{ cm}^{-1}$  auf eine  $\text{NH} \cdots \text{Cl}$ -Brücke hin. In Lösung wird das Proton offenbar zu rasch zwischen der 1-, 3- (und 5-)Position ausgetauscht, als daß es zu einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch beobachtbaren Symmetrierniedrigung<sup>11)</sup> Anlaß geben würde.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der 2-Methylgruppe in **3** und **6** ist durch Kopplung mit vier Phosphorkernen in 12 Linien aufgespalten, das der Phosphinomethylgruppe(n) durch Kopplung mit zwei Phosphorkernen in 4 Linien. Dabei sind die Konstanten  $J_{\text{PCH}}$  und  $J_{\text{PPCH}}$  (Absolutwerte) der Kopplung des fünfwertigen Phosphors jeweils um ein Mehrfaches größer als die des dreiwertigen. Sie werden sämtlich in gleicher Größe auch bei acyclischen Biphosphinimininen und -sulfiden beobachtet<sup>5)</sup>. Auffallend ist der Rückgang der  $\text{P}^{\text{V}}\text{PCH}$ -Kopplung bei der Deprotonierung des Rings.

Eine PNP-Kopplung im Phosphazenenring wird bei den Produkten ebensowenig beobachtet wie bei **1**, was aufgrund der vergleichbaren Elektronegativität von Wasserstoff und der Phosphinogruppe zu erwarten war<sup>12)</sup>. Das AB-Spektrum der PP-Gruppierung (bzw. das  $\text{AB}_2$ -System der PPP-Gruppierung in **10** und **12**) ist bei einem  $J/\nu_0 \delta < 0.1$  noch nach 1. Ordnung auszuwerten. Mit dem Me/Ph-Austausch am Phosphinophosphor rückt dessen Verschiebung zu tieferem, die P-2-Verschiebung weniger stark zu höherem Feld,  $J_{\text{PP}}$  nimmt zu; vgl. Lit.<sup>5)</sup>

Wie schon früher gezeigt<sup>5)</sup>, steigt die PP-Kopplung in Biphosphinimininen (bei gegebenen Substituenten am Phosphor) eindeutig mit dem Akzeptorcharakter des stickstoffständigen Restes an. Dem entspricht, daß  $J_{\text{PP}}$  bei der Deprotonierung von **3** nach **6** um ca. 60 Hz zurückgeht. Die für **6** verbleibenden Werte sind die kleinsten bislang bei Biphosphinimininen beobachteten und zeigen an, daß im Cyclophosphazenenring von **6** die N-Basizität weniger stark herabgesetzt ist als bei anderen stabilen Biphosphinimininen.

<sup>10)</sup> P. Hanke, J. P. Mc Neal und E. J. Goldsmith, J. Am. Chem. Soc. **90**, 715 (1968).

<sup>11)</sup> Vgl. dazu A. Schmidpeter, K. Blanck und F. R. Ahmed, Angew. Chem. **88**, 505 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 488 (1976).

<sup>12)</sup> K. Schumann und A. Schmidpeter, Phosphorus **3**, 51 (1973).

Tab.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Phosphino-cyclotri(phosphazene)um-chloride und -cyclotri(phosphazene)

	3a	3b	3c	10	6a	6b	6c	6d	12
2-CH <sub>3</sub>	$\delta$ $^1\text{H}$ 2.15 ddt	2.04 ddt	2.03 ddt	1.98 m	1.67 ddt	1.57 ddt	1.63 ddt	1.57 m	1.92 m
	$J_{\text{PCH}}$ 12.0	12.2	12.5		12.3	12.8	13.3		
	$J_{\text{PPCH}}$ 3.2	3.0	4.4		4.8	3.8	3.6		
	$J_{\text{PPPPCH}}$ 1.2	1.4	1.0 <sup>e)</sup>		1.8	1.9	1.8		
2-PCH <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	$\delta$ $^1\text{H}$ 1.11 dd	1.61 dd		1.27 dt	0.92 dd	1.25 dd		3.5 m <sup>d)</sup> 4.0 m <sup>e)</sup>	2.22 m
	$J_{\text{PCH}}$ 3.5	4.8		4.0	2.9	4.0			
	$J_{\text{PPCH}}$ 19.1	19.2		16.5	16.7	16.0			
NH	$\delta$ $^1\text{H}$ 12.1	12.0	12.5	12.6					
P-4,6	$\delta$ $^{31}\text{P}$ 18.7	18.8	19.8	19.5	12.6	10.4	11.8		12.5
P-2	$\delta$ $^{31}\text{P}$ 54.0 d	49.2 d	45.0 d	44.5 d	40.2 d	27.2 d	34.8 d		36.5 d
2-P	$\delta$ $^{31}\text{P}$ -50.5 d	-35.1 d	-14.6 d	-57.8 t	-62.0 d	-42.5 d	-16.1 d		-63.0 t
	$J_{\text{PP}}$ 234	250	249	241	178	185	190		215

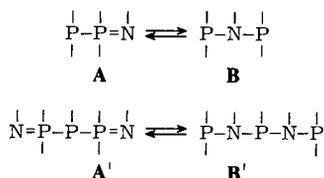
<sup>a)</sup> Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Alle Verschiebungen zu hohem Feld gegenüber TMS bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sind negativ angegeben.

<sup>b)</sup> Beziehungsweise 2-P( $\text{OCH}_3$ )<sub>2</sub> bei **6d** und 2-PN( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> bei **12**.

<sup>c)</sup> Aus der Linienbreite abgeschätzt.

<sup>d)</sup> *cis* und <sup>e)</sup> *trans* zum Cyclotri(phosphazene)yl-Rest; die Zuordnung lehnt sich an die beim 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan getroffene <sup>10)</sup> an.

Nur mit Akzeptorresten am Stickstoff liegt das Biphosphinimin/Diphosphinoamin-Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  auf der linken, sonst auf der rechten Seite<sup>5)</sup>. Es stellt sich offenbar leicht ein; erst an einigen günstig gewählten Beispielen ließ sich kürzlich zeigen, daß auch bei Synthesen, die letztlich zu Diphosphinoaminen **B** führen, kinetisch gelenkt zunächst das Biphosphinimin **A** gebildet wird<sup>13)</sup>. Die Phosphino-cyclophosphazene **6** und **12** lagern nicht um, sind also auch die thermodynamisch stabilere, nicht nur die kinetisch erwartete Alternative. Ihre Stabilität ist angesichts der relativ hohen N-Basizität (s. o.) nicht selbstverständlich; den Ausschlag dürfte das Cyclotri(phosphazen)-System geben, das in der Alternativform **B** gestört würde.



**12** ist das erste Beispiel eines Triphosphindiimins **A'**, während Verbindungen dieser Zusammensetzung sonst nur in der isomeren Form **B'** bekannt sind<sup>14)</sup>.

## Experimenteller Teil

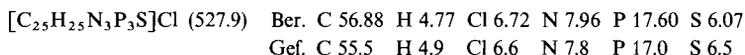
Die Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  war mit Molekularsieb getrocknet und mit Argon beladen worden.

*2-Dimethylphosphino-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(phosphazen) (6a) und sein Hydrochlorid (3a)*: In 2.29 g (5 mmol) **1** in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb 2 h 0.49 g (5 mmol) Chlordimethylphosphin (**2a**) in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Die Reaktionslösung blieb klar, sie wurde bei Raumtemp. eingengt und das Konzentrat mit Ether überschichtet. **3a** kristallisierte innerhalb einiger Tage aus, Ausb 1.95 g (70%), Schmp.  $133-135^\circ\text{C}$  (Zers.).



In die wie vorstehend bereitete Reaktionslösung wurden 5 mmol Schwefel eingetragen, die rasch in Lösung gingen. Nach dem Einengen schieden sich farblose Nadeln des *2-Methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(phosphazan)dien-2-thion-hydrochlorids (8)*<sup>15)</sup> ab; Schmp.  $191-193^\circ\text{C}$ ; Ausb. 1.00 g (38%).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.76$  d, verbreitert,  $J_{\text{PCH}} = 17$  Hz. — <sup>31</sup>P-NMR: P-2  $\delta = 18.9$ , P-4,6  $\delta = 20.4$ .



In einem starkwandigen 50-ml-Zentrifugenglas mit zwei kurzen Schliffansätzen wurde die Darstellung von **3a** mit den halben Mengen wiederholt und in die Reaktionslösung bei  $-20^\circ\text{C}$  trockenes Ammoniak eingeleitet. Das ausgefallene feine  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde ohne Erwärmen der Lösung

<sup>13)</sup> V. L. Foss, Yu. A. Veits, T. E. Tretyakova und I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. **47**, 954 (1977); J. Gen. Chem. USSR **47**, 870 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 52501 e (1977)].

<sup>14)</sup> R. Keat, W. Sim und D. S. Payne, J. Chem. Soc. A **1970**, 2715.

<sup>15)</sup> Das freie Thion ist beschrieben in Lit.<sup>11)</sup>.

abzentrifugiert, die Lösung dekantiert und das Lösungsmittel daraus bei  $-20^{\circ}$  abkondensiert. Die sofort aufgenommenen NMR-Spektren zeigten die Signale von **6a** (Tab.) und nur mit sehr viel kleinerer Intensität auch die von Nebenprodukten. Durch Übersichten des Konzentrats mit Ether wurden innerhalb einiger Tage bei Raumtemp. zwei Kristallfraktionen gewonnen, die sich beide als identisch mit dem unabhängig dargestellten<sup>9)</sup> 2,2'-Dimethyl-octaphenyl-2,2'-bi-[cyclotri(phosphazen)yl] erwiesen; Ausb. 0.55 g (48%). In der Lösung ließ sich Tetramethylbiphosphin (**5a**) anhand seines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals  $\delta = -54.9$  (Lit.<sup>16)</sup> (Reinsubstanz)  $-59.0$  nachweisen.

Zum Filtrat eines weiteren gleichen Ansatzes wurden 2.5 mmol Schwefel gegeben. Bei Raumtemp. entstand rasch eine klare Lösung, die eingeeengt wurde. Daraus schied sich 2-Dimethylthiophosphinyl-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(phosphazen) (**7**) kristallin ab, Schmp.  $190-192^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 0.80 g (65%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{P}_4\text{S}$  (551.5) Ber. C 58.80 H 5.30 N 7.62 Gef. C 58.36 H 5.41 N 7.73

In gleicher Weise wie mit **2a** wurde **1** auch mit Chlormethylphenylphosphin (**2b**) umgesetzt und das Hydrochlorid **3b** sowie das freie Phosphazen **6b** in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch identifiziert (Tab.). Es gelang jedoch nicht, sie daraus kristallin abzuscheiden.

Wiederum in gleicher Weise wurde **1** mit Dichlormethylphosphin (**9**) (je 5 mmol) umgesetzt. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigten ein 1:1-Gemisch von unverbrauchtem **9** und gebildetem **10** (Tab.).

2-Diphenylphosphino-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(phosphazen) (**6c**): Wie vorstehend, jedoch bei Raumtemp. wurden 2.29 g (5 mmol) **1** mit 1.12 g (5 mmol) Chlordiphenylphosphin (**2c**) umgesetzt. Die NMR-Spektren des Konzentrats zeigten nur die Signale des Hydrochlorids **3c** (Tab.). Das daraus nach Übersichten mit Ether langsam auskristallisierende Produkt war jedoch das Chlorphosphazen **4**<sup>6)</sup>. Wurde die Reaktionslösung (des halben Ansatzes) wie oben beschrieben mit  $\text{NH}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet, so schied sich innerhalb von 3 d **6c** kristallin ab; Schmp.  $140-142^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 1.13 g (70%).

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{P}_4$  (643.6) Ber. C 69.05 H 5.16 N 6.52 Gef. C 68.60 H 5.37 N 6.46

2-(1,3,2-Dioxaphospholan-2-yl)-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(phosphazen) (**6d**): Wie vorstehend wurden 2.29 g (5 mmol) **1** mit 0.63 g (5 mmol) 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan (**2d**) umgesetzt. Die Vollständigkeit der Reaktion war durch die NMR-Spektren belegt. Beim Deprotonieren mit  $\text{NH}_3$  fielen 0.28 g (5 mmol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an. Aus dem stark eingeeengten Filtrat kristallisierte **6d** innerhalb von 2 Monaten vollständig aus; Schmp.  $\approx 60^{\circ}\text{C}$  (Zers.); Ausb. 2.70 g (98%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_4$  (549.4) Ber. C 59.02 H 4.95 N 7.65 Gef. C 57.67 H 5.11 N 7.94

Dimethylamino-bis[2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(phosphazen)-2-yl]phosphin (**12**): 2.29 g (5 mmol) **1** wurden mit 2.5 g (15 mmol) Tris(dimethylamino)phosphin (**11**) 5 h auf  $100^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Entstandenes Dimethylamin und überschüssiges **11** wurden anschließend bei  $60^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr abgezogen. Aus dem in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenen Rückstand schieden sich langsam 0.22 g (9%) kristallines **12** ab; Schmp.  $189-191^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_7\text{P}_7$  (991.9) Ber. C 62.98 H 5.28 N 9.88 Gef. C 62.94 H 5.36 N 9.76

<sup>16)</sup> L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 275 (1962).